

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift

①1 DE 31 19707 A 1

①3 Int. Cl. 3:

B 01 J 23/70

C 02 F 1/58

G 21 F 9/12

②1 Aktenzeichen:

P 31 19 707.8

②2 Anmeldetag:

18. 5. 81

④3 Offenlegungstag:

2. 12. 82

DE 31 19707 A 1

⑦1 Anmelder:

Kraftwerk Union AG, 4330 Mülheim, DE

⑦2 Erfinder:

Brunner, Angelika, Ing.(grad.), 8500 Nürnberg, DE;
Jankowski, Lydia, Dipl.-Ing.; Bege, Dietmar, 8520 Erlangen,
DE

Zeichnung

⑤4 Aktivkohlekatalysator, insbesondere zum Zersetzen von Hydrazin

Zur Eliminierung von Hydrazin aus wäßrigen Lösungen kann man Aktivkohle als Katalysator verwenden. Diese hat jedoch nur eine geringe Wirkung, so daß der Abbau des Hydrazins erhebliche Zeit erfordert. Gemäß der Erfindung ist die Aktivkohle mit Kupfer- und Eisenionen von 1 bis 20% dotiert. Dies verbessert die Katalysatorwirkung, so daß auf die bisher verwendeten Edelmetallkatalysatoren verzichtet werden kann. Die Erfindung kommt insbesondere für die Wasserbehandlung in Kernkraftwerken in Frage. (31 19 707)

DE 31 19707 A 1

10.05.61

3119707

- 5 -

VPA 81 P 9229 DE

Patentansprüche

1. Aktivkohlekatalysator, insbesondere zum Zersetzen von Hydrazin, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -
5 n e t, daß die Aktivkohle mit Kupfer- und Eisenionen in Gewichtsmengen von 1 bis 20 0/00 dotiert ist.
2. Aktivkohlekatalysator nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Aktivkohle etwa
10 doppelt so viel Kupfer wie Eisen enthält.
3. Verfahren zum Herstellen eines Aktivkohlekatalysa-
tors nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß handelsübliche Aktivkohle
15 in einer niedrigprozentigen wäßrigen Lösung von etwa gleichen Teilen Eisen (II)-Sulfat und Kupfersulfat gerührt wird, daß dann eine niedrigprozentige Hydrazin-Wasser-Lösung zugegeben wird, in der die Aktivkohle wei-
terhin gerührt wird, daß die Aktivkohle dann abgesiebt
20 und mit chemisch inaktivem Wasser gespült wird und daß die Aktivkohle dann bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e -
25 k e n n z e i c h n e t, daß die Aktivkohle jeweils etwa 1/2 Stunde oder mehr gerührt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die Aktivkohle im Umluft-
30 verfahren bis 100°C oder mehr getrocknet wird.
6. Verfahren zur Verwendung der Aktivkohle nach Anspruch 1 oder 2 zur Zersetzung von Hydrazin, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Hydrazin durch an sich
35 bekannte Zugabe von Wasserstoffperoxid oxidiert wird.

KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT Unser Zeichen
VPA 81 P 9 2 2 9 DE

- 5 Aktivkohlekatalysator, insbesondere zum
Zersetzen von Hydrazin
-

Aktivkohle wird in der Chemie verfahrenstechnisch in
vielfacher Weise eingesetzt. Man kann sie unter anderem
10 auch zum Abbau von Hydrazin verwenden, das zur Kondi-
tionierung von Wasser- und Dampfkreisläufen in Kraft-
werken eingesetzt wird, dann aber beseitigt werden muß,
weil Hydrazin toxisch ist und deswegen nur in geringem
Umfang in das Abwasser gelangen darf. Die Katalysator-
15 wirkung der Aktivkohle bei der Hydrazinzersetzung ist
jedoch gering.

Es ist auch bekannt, hydrazinhaltige Gewässer durch
Oxidation, zum Beispiel Wasserstoffperoxid, zu entgif-
20 ten oder das Hydrazin darin durch Katalysatormassen zu
zersetzen. Hierbei zeigen zum Beispiel Ruthen oder Palla-
dium zwar gute Wirkungen, diese Edelmetalle sind jedoch
teuer; sie sind deshalb nur begrenzt einsetzbar, zumal
bei der Behandlung radioaktiver Wässer eine Aktivierung
25 des Katalysators auftritt, die einer weiteren Verwendung
entgegensteht.

Ziel der Erfindung ist eine Verbesserung der Wirkungs-
weise der Aktivkohle als Katalysator, damit sie insbeson-
30 dere zur Behandlung hydrazinhaltiger radioaktiver Wässer
eingesetzt werden kann.

Gemäß der Erfindung ist die Aktivkohle mit Kupfer- und
Eisenionen in Gewichtsmengen von 1 bis 20 ‰ dotiert.

Sm 2 Hgr / 8.5.1981

10.05.61

3119707

3

- 2 -

VPA 81 P 9229 DE

- Daraus ergibt sich eine erhebliche Steigerung der Katalysatorwirkung. Ausgedrückt als Hydrazinzersetzungsrate ist die Katalysatorwirkung etwa doppelt so groß oder noch größer im Vergleich zur Wirkung normaler Aktivkohle.
- 5 Jedenfalls zeigte sich Aktivkohle nach der Erfindung in einem Laborversuch sogar dem handelsüblichen Palladiumharzkatalysator einer chemischen Großfirma überlegen.

- Vorzugsweise enthält die Aktivkohle etwa doppelt so viel Kupfer wie Eisen. Eine bei Versuchen bewährte Dotierung besitzt einen Gehalt von 2,5 mg Eisen und 5 mg Kupfer auf 1 g Aktivkohle.
- 10

- Zur Herstellung eines Aktivkohlekatalysators nach der Erfindung kann man vorteilhaft so vorgehen, daß handelsübliche Aktivkohle in einer niedrigprozentigen wäßrigen Lösung von etwa gleichen Teilen Eisen (II)-Sulfat und Kupfersulfat gerührt wird, daß dann eine niedrigprozentige Hydrazin-Wasser-Lösung zugegeben wird, in der die Aktivkohle weiterhin gerührt wird, daß die Aktivkohle dann abgesiebt und mit chemisch inaktivem Wasser Deionatgespült wird und daß die Aktivkohle dann bei erhöhter Temperatur getrocknet wird. Die Aktivkohle kann jeweils etwa eine halbe Stunde oder mehr gerührt werden, zum Beispiel in der Weise, daß die Eisen- und Kupfersulfatlösung eine Stunde gerührt wird, während das weitere Rühren nach der Zugabe der Hydrazinlösung noch etwa eine halbe Stunde dauert.
- 15
20
25

- Das Aussieben der behandelten Aktivkohle kann auch in der Form erfolgen, daß die Lösung aus dem Behandlungsbehälter abgelassen wird. Dies gilt besonders für den Fall, daß die Kohle in dem gleichen Behälter getrocknet werden soll. Zum Trocknen eignet sich besonders das Umluftverfahren mit Temperaturen von 100°C oder mehr, zum Beispiel 120°C.
- 30
35

Ausführungsbeispiel

100 g handelsübliche Aktivkohle werden mit 1 l einer Lösung, die pro Liter 5 g Eisen (II)-Sulfat und 4 g Kupfersulfat enthält, eine Stunde gerührt. Anschließend werden 500 ml einer 5%igen Hydrazinlösung in Wasser zugefügt, und die Mischung wird zur Reduktion der Metallionen eine weitere halbe Stunde gerührt. Die Aktivkohle wird dann über einem Sieb von der Lösung getrennt, durch Spülen mit Deionat von lose anhaftenden Metallhydroxiden befreit und bei 120°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Der Schwermetallgehalt der trockenen Aktivkohle wurde analytisch bestimmt. Ein Gramm Kohle enthalten 2,5 Milligramm Eisen und 5 Milligramm Kupfer.

Die Wirkungsweise ergibt sich aus dem Vergleich mit bekannten Katalysatoren anhand der beiliegenden Figur. In dem Diagramm ist auf der Ordinate die Hydrazinkonzentration einer wässrigen Hydrazinlösung im ppm. aufgetragen. Die Abszisse zeigt einmal die Zahl n der Durchsätze durch die verwendeten Katalysatoren (10 bis 40 mal); zum anderen ist auf der Abszisse die Reaktionszeit T in Stunden aufgetragen.

Die Kurve 1 zeigt den Hydrazinabbau unter Verwendung von normaler, d.h. nicht erfindungsgemäß behandelter Aktivkohle. Man erkennt, daß auch nach achtstündiger Reaktion, entsprechend einem 40-maligen Durchsatz, noch etwa 1/3 des Hydrazins in der Lösung verblieben ist.

Die Kurve 2 zeigt die Wirkung eines handelsüblichen Palladiumharzkatalysators. Hier ist der Hydrazingehalt nach acht Stunden bei 40maligem Durchsatz fast auf Null abgesunken.

18.05.61

3119707

5

- 4 -

VPA 81 P 922 9 DE

Wie die Kurve 3 zeigt, gelingt mit der erfindungsge-
mäßigen Aktivkohle des Ausführungsbeispiels eine noch
stärkere Hydrazinzerersetzung. Der Nullwert des Hydrazin-
gehalts wird bereits nach etwas mehr als vier Stunden,
5 d.h. in fast der halben Zeit im Vergleich zu dem handels-
üblichen Palladiumkatalysator erreicht.

Die als Kurve 4 dargestellte Abbaurate eines Ruthen-
Katalysators bringt zwar noch bessere Werte, die einer
10 nochmaligen Halbierung der Abbauzeit auf den Wert Null
entsprechen. Der dazu eingesetzte Ruthenkatalysator ist
jedoch erheblich teurer. Hinzu kommt, daß er für den
Fall einer radioaktiven Kontaminierung weniger gut zu
beseitigen ist als die erfindungsgemäße Aktivkohle,
15 weil diese unter Berücksichtigung der notwendigen Vor-
sichtsmaßnahmen bis auf einen geringen Rest verbrannt
werden kann. Nur für diesen Rest ist dann die sichere
Lagerung radioaktiver Stoffe vorzusehen.

20 Die verbesserte Katalysatorwicklung kann man nicht nur
für die als Ausführungsbeispiel der Wicklungsweise ein-
gegebene katalytische Hydrazinzerersetzung nutzen, sondern
auch für andere chemische Vorgänge. Erprobt ist zum
Beispiel die katalytisch induzierte Oxidation des Hydra-
25 zins ^{durch} Wasserstoffperoxid, die gegenüber den bekannten,
allein auf Oxidation beruhenden Verfahren wesentlich
beschleunigt wird.

6 Patentansprüche

1 Figur

- 6 -
Leerseite

18.05.81

1/1

Nummer:

Int. Cl.³:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

3119707

3119707

B01J 23/70

18. Mai 1981

2. Dezember 1982

